

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-249828

(43)Date of publication of application : 05.10.1989

(51)Int.Cl.

C08G 59/66
C08G 59/50

(21)Application number : 63-077670

(71)Applicant : KANSAI PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 30.03.1988

(72)Inventor : SUKEJIMA HAJIME
TAKEMOTO AKIO

(54) COMPOSITION FOR PUTTY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the subject composition composed of a specific epoxy resin, a polymercaptan curing agent, a tertiary amine-type basic catalyst and a pigment and having excellent quick-drying property as a automotive repair coating.

CONSTITUTION: The objective composition can be produced by compounding (A) 5-80wt.% (preferably 10-60wt.%) of an epoxy resin having an epoxy equivalent of 140-450 (preferably 160-300), (B) 3-70wt.% (preferably 5-50wt.%) of a polymercaptan-type curing agent containing ≥ 2 mercapto groups in one molecule on an average, (C) 0.03-10wt.% (preferably 0.05-7wt.%) of a tertiary amine-type basic catalyst, (D) 0-80wt.% (preferably 30-70wt.%) of a pigment and, as necessary, (E) an organic solvent, etc. The composition is applied to a substrate, cured, polished, coated further with a primer surfacer and a top and finish-coatings.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

DERWENT-ACC-NO: 1989-335946

DERWENT-WEEK: 198946

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Putty compsn. - comprises epoxy! resin, poly:mercaptan
curative, tert. amine basic catalyst and pigment

PATENT-ASSIGNEE: KANSAI PAINT CO LTD[KAPA]

PRIORITY-DATA: 1988JP-0077670 (March 30, 1988)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAINIPC
JP 01249828 A	October 5, 1989	N/A	005	N/A

INT-CL (IPC): C08G059/66

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 01249828A

BASIC-ABSTRACT:

A compsn. comprises 5-80 wt.% of an epoxy resin with an epoxy equiv. of 140-450, 3-70 wt.% of a polymercaptan curative, 0.03-10 wt.% tert. amine basic catalyst and 0-80 wt.% of a pigment.

USE/ADVANTAGE - Less expensive compsns. with workability, adhesion, a long life and fast drying properties without deterioration of topcoat finish with a face material. Used for automobile repairs, giving cured coats with excellent physical and polishing properties, by applying to a material to be repaired, curing, polishing and applying a primer and a face material.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: PUTTY COMPOSITION COMPRISE POLYEPOXIDE RESIN POLY MERCAPTAN CURE
TERT AMINE BASIC CATALYST PIGMENT

DERWENT-CLASS: A21 A82 A95 G02

CPI-CODES: A05-A01E; A08-D; A08-D03; A12-R08; A12-T; G04-B02;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1278U; 1541U ; 1966U ; 5376U

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0034 0035 0037 0205 0224 060 0072 0231 1282 3183 1373 1601 2020
2198 2208 2209 2218 2301 2302 2321 2333 2480 2493 2497 2556 2572 3252 2686 3300
2829

Multipunch Codes: 014 04- 06- 07& 075 09& 15- 18- 199 220 221 226 229 231 273
299 305 306 308 310 335 336 341 359 364 365 392 395 400 42& 44& 466 469 473
48- 51- 512 532 536 54& 546 57& 597 600 609 672 720 721

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1989148944

⑫ 公開特許公報(A) 平1-249828

⑤ Int. Cl.⁴C 08 G 59/66
59/50

識別記号

NJK
NJA

庁内整理番号

7602-4J
7602-4J

④ 公開 平成1年(1989)10月5日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 バテ用組成物

⑰ 特 願 昭63-77670

⑱ 出 願 昭63(1988)3月30日

⑲ 発 明 者 祐 島 肇 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内

⑲ 発 明 者 竹 本 昭 夫 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内

⑲ 出 願 人 関西ペイント株式会社 兵庫県尼崎市神崎町33番1号

明 細 書

1. 発明の名称

バテ用組成物

2. 特許請求の範囲

1. エポキシ当量140～450のエポキシ樹脂5～80重量％、ポリメルカプタン系硬化剤3～70重量％、第3級アミン系塩基性触媒0.03～1.0重量％及び顔料0～80重量％よりなるバテ用組成物。

2. 請求項1記載のバテ用組成物を、基材に塗布し、硬化後、研磨し、次いでプライマーサーフェーサー及び上塗り塗料を順次塗布することを特徴とする自動車補修用塗装方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、エポキシ樹脂、ポリメルカプタン系硬化剤、第3級アミン系塩基性触媒及び充填剤を必須成分とするバテ用組成物及びその塗装方法に関する。

(従来の技術)

自動車補修用塗装方法としては、自動車素地板金のへこみ、凹凸及び段差等の修正を要する部分に板金用バテ組成物をヘラ等で塗りつけし、乾燥後サンドペーパーで研ぎ平滑にしたのち、次いでプライマーサーフェーサー及び上塗り塗料が行なわれている。

該板金用バテ組成物に要求される性質としては、(1)塗装作業性が優れること、(2)常温で30分以内に研磨できる程度に乾燥(硬化)する速乾性であること、(3)素地に対して付着性が優れること、(4)プライマーサーフェーサー及び上塗り塗料の仕上がり性が優れること等が挙げられる。

従来、板金用バテ組成物としては、不飽和ポリエステル樹脂、重合性不飽和モノマー、充填剤、安定剤及び触媒等を含有した不飽和ポリエステルバテ組成物を過酸化触媒で重合硬化させるポリエステルバテ組成物が、硬化が重合系であり副生成を発生しないことから厚塗りが可能であること、触媒及び過酸化触媒で硬化速度を調整して速乾性

とすることが可能であること等の利点を有することから多く使用されている。しかしながら、該ポリエステルバテ組成物は、夏、春秋、冬等の季節による乾燥（昇気）温度の変動で硬化性が著しく異なるので、通常季節に応じて触媒量が異なった3種類の不飽和ポリエステルバテ組成物を製造しなければならないので製造コストが高くなり又その季節の期間に使用できなかったものは次の季節まで保存しなければならず、使用方法が不便である。又該ポリエステルバテ組成物は、過酸化触媒量を調整することにより上記(2)の速乾性を満足させることが可能であるが、該組成物のポットライフが短くなり塗装作業性が悪くなる。又該ポリエステルバテ組成物は硬化時に体積収縮を生じて板金との付着性が劣化し、しかも硬くて脆い硬化物が形成されるので衝撃等により硬化物が板金より剥離を生じるといふ問題点があった。また、上記以外にも該ポリエステルバテ組成物から形成されたバテ表面にラッカー系のプライマーサーフエーサー及び上塗り塗料を塗布するとチヂミ、リ

フティング等の欠陥のある塗膜が形成される等の問題点が残されていた。

(発明が解決しようとする課題)

本発明は、作業性、付着性及び上塗り塗料の仕上り性の低下を伴わずに速乾性に優れたバテ用組成物及びその塗装方法を提供することを目的としてなされたものである。

(課題を解決するための手段)

本発明者等は、このような欠点を克服する方法について種々研究した結果、エポキシ樹脂に硬化剤としてポリメルカプタン及び硬化触媒として第3級アミンを含有するバテ用組成物が上記欠点を全て満足することを見出し本発明を完成するに至った。

即ち、本発明はエポキシ当量140～450のエポキシ樹脂5～80重量％、ポリメルカプタン系硬化剤3～70重量％、第3級アミン系塩基性触媒0.03～1.0重量％及び顔料0～80重量％よりなるバテ用組成物及びその塗装方法に関する。

本発明組成物で使用するエポキシ樹脂は、エポ

キシ当量140～450、好ましくは160～300の樹脂であり、具体的には、例えば2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン(ビスフェノールF)及びそれらの水^添化物等のポリフェノールとエビハロヒドリンとを反応させたものや、フェノール又はクレゾールとホルムアルデヒドとの反応物であるフェノールノボラックとエビハロヒドリンとの反応によって得られるポリフェノールのポリグリシジルエーテル類；例えばエチレングリコール、グリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ネオペンテルグリコール等のポリオールのポリグリシジルエーテル類；例えばフタル酸、テレフタル酸、アジピン酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸等の多塩基酸のポリグリシジルエステル類；例えばリノレン酸二量体等の不飽和脂肪酸のポリグリシジルエステル類；例えば亜麻仁油、大豆油等の不飽和酸のポリグリシジルエステ

ル類等が挙げられ、又上記した以外にもエポキシ化ビニルシクロヘキサン、ポリグリシジルイソシアヌレート、ジグリシジルアニリン等が挙げられる。上記した中でもビスフェノールA又はビスフェノールFのポリフェノールとエビクロルヒドリンとの反応物がポリメルカプタン系硬化剤と反応性に優れ、またその硬化物が金属基材及びプライマーサーフエーサーとの付着性に優れしかも硬化物の研磨が容易なことからこのものを使用することが有利である。

上記エポキシ樹脂は、エポキシ当量140～450を有するものであり、エポキシ当量が140未満になるとこのものを得るのにコストが高くなり、他方、エポキシ当量が450より大きいと、バテ組成物の粘度が高くなり、またそのポットライフも短くなるので、塗装作業性に悪影響を及ぼす。

該エポキシ樹脂は、数平均分子量300～1800、好ましくは300～1000の範囲を有することができ、数平均分子量が300より小

さいと、板金に対する付着性が劣り、またパテ組成物より形成される硬化物の物理的性質が劣り、他方、数平均分子量が1800より大きいとポットライフの時間が短くなって、パテ組成物の塗装作業性が劣る。

該エポキシ樹脂の配合割合は、パテ用組成物の重量固型分を基準として5～80重量%、好ましくは10～60重量%で配合され、配合割合が5重量%未満では板金に対する付着性が劣り、またパテ用組成物より形成される硬化物の物理的性質が劣り、他方、配合割合が80重量%より多いとパテ用組成物より形成される硬化物の研磨性が劣る。

本発明組成物で使用するポリメルカプタン系硬化剤は1分子中に少なくとも平均2個のメルカプト基を有するものであれば、特に制限なしに一般に市販されているものの中から選択して使用できるが、例えば、過剰の低分子ジメルカプタンとポリエポキシサイドの付加物、ポリエポキシサイドと硬化水素との反応物、メルカプトプロピオン酸又は

ンタエリトリットテトラキス(メルカプトプロピオネート)、ペンタエリトリットテトラキス(メルカプトアセテート)、ペンタエリトリットテトラキス(メルカプトプロピオネート)、ペンタエリトリットテトラキス(メルカプトブチレート)、ペンタエリトリットテトラキス(メルカプトペンタネート)、ペンタエリトリットテトラキス(メルカプトヘキソネート)、ペンタエリトリットテトラキス(メルカプトオクタネート)、等が挙げられる。

該ポリメルカプタン系硬化剤の配合割合は、パテ用組成物の重量固型分を基準として3～70重量%、好ましくは5～50重量%で配合される。又上記配合割合は一般にエポキシ樹脂のエポキシ基1個に対してメルカプト基が0.5～1.5個、好ましくは0.7～1.2個になるように配合される。該メルカプト基が0.5個より少ないと板金との付着性が劣り、またパテ組成物より形成される硬化物の物理的性質が劣り、しかも上塗り仕上り外観が劣る、他方、メルカプト基が1.5個より多いと

メルカプトグリコール酸と多価アルコールのエステル化物等が挙げられる。これらの具体例としては、例えばトリエチレングリコールビス(メルカプトアセテート)、トリエチレングリコールビス(メルカプトプロピオネート)、トリエチレングリコールビス(メルカプトブチレート)、1,4-ブタンジオールビス(メルカプトアセテート)、1,4-ブタンジオールビス(メルカプトヘキソネート)、ネオペンチルグリコールビス(メルカプトアセテート)、ネオペンチルグリコールビス(メルカプトオクタネート)、グリセリントリス(メルカプトアセテート)、グリセリントリス(メルカプトプロピオネート)、グリセリントリス(メルカプトペンタネート)、トリメチロールプロパントリス(メルカプトアセテート)、トリメチロールプロパントリス(メルカプトプロピオネート)、トリメチロールプロパントリス(メルカプトブチレート)、トリメチロールプロパントリス(メルカプトヘキソネート)、ペンタエリトリットテトラキス(メルカプトアセテート)、ペ

未反応のポリメルカプタン系硬化剤が多くなって、メルカプタン臭が強くなり環境衛生上好ましくなく、又パテ組成物より形成される硬化物の硬度が低下するので研磨性が劣る。

本発明組成物で使用する第3級アミン塩基性触媒は、エポキシ基とメルカプト基との反応を促進させるために使用するものであり、具体的には、例えばトリエチルアミン、テトラメチルブタンジアミン、テトラメチルペンタンジアミン、テトラメチルヘキサジアミン、トリエチレンジアミン等の脂肪族アミン類；ジメチルアミノエタノール、モノエタノールアミン、ジメチルアミノペンタノール等のアルカノールアミン類；N-メチルモルホリン、モルホリン等のモルホリン類；2-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、2-メチル-4-エチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノ-エチル-2-フェニルイミダゾール、1-アジン-2-メチルイミダゾール等のイミダゾール類；ジメチルアニリン等のアニリン類及び

トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール等が挙げられる。

該第3級アミン塩基性触媒の配合割合は、パテ用組成物の重量固型分を基準として0.03～10重量%、好ましくは0.05～7重量%で配合される。又上記配合割合は、一般にエポキシ樹脂のエポキシ基1個に対して0.005～0.03モル、好ましくは0.008～0.02モル配合される。該第3級アミン塩基性触媒の配合割合が0.03重量%より少ないと速乾性、研磨性、物理的特性、上塗り仕上り性等に劣り、他方、10重量%より多いとポットライフが短くなりすぎて、塗装作業性が劣る。

本発明組成物で使用する顔料は、要求される色相、塗装作業性、研磨性、上塗り仕上り性に応じて適宜、従来から公知の着色顔料、防錆顔料、体質顔料及び中空状又は繊維状の樹脂又は無機物質等が使用でき、具体的には、例えばチタン白、オキサドエロー、シャニンブルー、シャニンググリーン、カーボンブラック、ベンガラ等の着色顔料；

研磨紙を用いて水又は空研ぎを行なって平滑にさせ、次いでプライマーサーフエーサー及び上塗り塗装することによって行なわれる。上記パテ用組成物は、一般に0.5～5mm、好ましくは1～3mmの厚さでヘラ付けされる。又パテ用組成物の乾燥条件は例えば20℃で1時間以内の範囲で乾燥させる。上記プライマーサーフエーサーとしては、ラッカーサーフエーサー、ポリエステル又はポリエーテルポリオールを基体樹脂とし、このものにポリウレタン化合物を架橋剤として配合したポリウレタンサーフエーサー等が塗布される。又上塗りとしては、ニトロセルロースラッカー、アクリルラッカー、セルロース変性アクリルラッカー、アクリルポリウレタン等の揮発乾燥型やアルキド樹脂塗料、アクリル変性アルキド樹脂塗料、アクリルポリウレタン塗料等の重合乾燥型の塗料が塗布される。

(発明の効果)

本発明のパテ用組成物は、エポキシ樹脂のエポキシ基とメルカプタン系硬化剤のメルカプト基と

炭酸カルシウム、クレー、マイカ、タルク、硫酸バリウム等の体質顔料；ストロンチウムクロメート、ステアリン酸亜鉛等の防錆顔料及びシリカバルーン、パーライトバルーン、樹脂バルーン、ガラス繊維等が挙げられる。

該顔料の配合割合は、パテ用組成物の重量固型分を基準として0～80重量%、好ましくは製品コスト、研磨性等の観点から30～70重量%である。

本発明組成物には、上記した以外にも必要に応じて有機溶剤、流動調整剤、顔料分散剤等の溶剤又は添加剤を配合することができる。

本発明組成物は、エポキシ樹脂とポリメルカプタン系硬化剤及び必要に応じて顔料を配合したものをベースとして、要求される硬化性や雰囲気温度に応じて第3級アミン塩基性触媒を配合して被塗物に適用することができる。

本発明塗装方法は、上記したパテ用組成物を、例えば自動車乗地の板金の修正を要する部分にヘラ付けし、乾燥後、パテを#180～#240の

の反応が、室温ではほとんど進行せず安定なものであるが、この反応系に第3級アミンを触媒として存在させると急速に反応が進行して硬化が行なわれる特性を利用したものであり、従来のパテ用組成物と比較すると次の如く顕著な効果を奏するものである。

(1) エポキシ樹脂とメルカプタン系硬化剤とを一定割合で混合したものは、乾燥雰囲気温度により硬化性が大きく変化しないので季節に応じて3種類のパテ用組成物を準備しなくてもよいので製造コストも安価でしかも取り扱いが簡単である。

(2) 雰囲気温度が高くてパテ用組成物のポットライフが長いので塗装作業性が優れる。

(3) 硬化時に体積収縮を生じないので基材(板金)との付着性が優れる。

(4) 硬化形成したパテは、エポキシ樹脂とメルカプタン系硬化剤との反応物であるから物理的性質が優れる。

(5) 更に該硬化形成したパテは、研磨性に優れかつこのものの上にプライマーサーフエーサー及

び上塗り塗装を行なってもチヂミ、リフテング等の欠陥を生じることなく仕上り外観に優れた上塗り塗膜が形成できる。

実施例を挙げて本発明を更に詳述する。なお、実施例中に記載する「部」は重量基準である。

実施例 1

(a) エポキシ樹脂パテベース

(成分)	(部)
EP-4520TXワニス	400
〔旭電化工業株式会社製、商品名、ビスフェノールA型エポキシ樹脂；エポキシ当量210～230〕	
タンカル	280
タルク	300
チタン白	20

上記組成物をロールミルで分散しエポキシ樹脂パテベースを得た。

(b) メルカブタン硬化剤

(成分)	(部)
EH-316	400
〔旭電化工業株式会社製、商品名、ペンタエリトリ	

同様にして製造し、実施例5の組成物を得た。

比較例 1

ポリパテ〔関西ペイント株式会社製、商品名、不飽和ポリエステル系パテベース、標準型〕及びBPOの硬化剤を、それぞれ100部対2部で混合し、比較例1の組成物を得た。

比較例 2

比較例1のパテベースを速乾型にした以外は、比較例1と同様にして使用した。

試験方法

ポットライフ：

実施例、比較例の各試料を総重量で50gポリカップ中に秤量し、30秒混合後ゲル化するまでの時間をポットライフとした。

硬化時間：

実施例、比較例の各試料を総重量で100gガラス板上に秤量し、30秒間木べらで混合後、厚さ2mmになるように軟鋼板上に塗布した後、鉛筆硬度でHBに達した時間を硬化時間とした。

ットテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、SH価7.5]

タンカル	300
タルク	300

上記組成物をロールミルで分散しメルカブタン硬化剤を得た。

次に、(a)エポキシ樹脂パテベース100部、(b)メルカブタン硬化剤50部及び(c)第三級アミン硬化促進剤としてEH-30〔旭電化工業株式会社製、商品名、トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール〕0.3部混合し、実施例1の組成物を得た。

実施例 2～4

実施例1の(c)成分を0.5～4.0まで変動させた以外は実施例1と同様にして製造し、実施例2～4の組成物を得た。

実施例 5

実施例1の(a)成分中のエポキシ樹脂をエピクロンS-129〔大日本インキ株式会社製、商品名、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、エポキシ当量170～190〕に変更させた以外は実施例1と

付着性及び物性：

上記軟鋼板に塗布した試料を、表-1に示す、各試験温度で3日間乾燥させた後、試験片を90度に折り曲げ折り曲げ面のワレ、剥離状態から、物性、付着性を調べた。

上記試験結果を表-1に示す。

表 - 1

配合及び試験結果		実 施 例					比 較 例	
		1	2	3	4	5	1	2
エポキシ樹脂バテベース		100	100	100	100	100	ポリバテ (標準型)	ポリバテ (速乾型)
メルカプタン硬化剤		50	50	50	50	50		
硬化促進剤		0.3	1.0	2.0	4.0	1.0		
試験温度 5℃	ポットライフ(分)	60	30	20	10	30	40	10
	硬化時間(分)	90	50	40	20	45	60	30
	付着性	良好	良好	良好	良好	良好	一部剥離	一部剥離
	物性	良好	良好	良好	良好	良好	ワレ	ワレ
試験温度 20℃	ポットライフ(分)	40	20	10	8	20	10	7
	硬化時間(分)	60	40	20	15	35	30	20
	付着性	良好	良好	良好	良好	良好	一部剥離	一部剥離
	物性	良好	良好	良好	良好	良好	ワレ	ワレ
試験温度 30℃	ポットライフ(分)	35	20	8	6	18	6	4
	硬化時間(分)	50	30	18	15	25	20	18
	付着性	良好	良好	良好	良好	良好	一部剥離	一部剥離
	物性	良好	良好	良好	良好	良好	ワレ	ワレ